

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-266941
(P2003-266941A)

(43)公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M	5/26	B 4 2 D	15/10
B 4 1 J	2/32	B 4 1 M	5/18
B 4 1 M	5/34		5 0 1 D 2 C 0 0 5
	5/36		1 0 1 A 2 C 0 6 5
B 4 2 D	15/10		D 2 H 0 2 6
	5 0 1		N 2 H 1 1 1
			Q

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-71314(P2002-71314)

(22)出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 塙井 寿憲
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 岸井 典之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100090527
弁理士 館野 千恵子

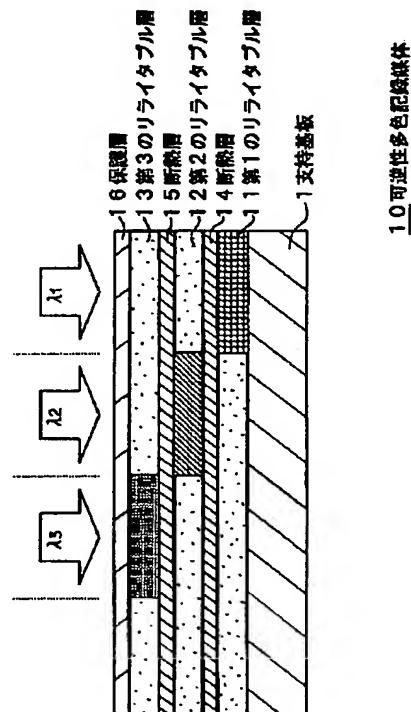
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可逆性多色記録媒体とこれを用いた記録方法

(57)【要約】

【課題】 繰り返して情報の記録と消去を行うことができる多色記録の記録媒体および記録方法を提供する。

【解決手段】 支持基板1上に、少なくとも一層のリライタブル層11～13が形成されてなり、リライタブル層11～13は、温度に応じて可視光に対して透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされている可逆性多色記録媒体を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持基板の面方向に少なくとも一層のリライタブル層が形成されてなり、
上記リライタブル層は、温度変化に応じて、可視光に対して透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされていることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

【請求項2】 上記リライタブル層に、特定波長領域の赤外線を吸収して発熱する光熱変換材料が含有されてなることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項3】 上記リライタブル層に隣接して、特定波長領域の赤外線を吸収して発熱する光熱変換材料が含有されてなる光熱変換層が形成されてなることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項4】 上記支持基板の面方向に複数のリライタブル層が積層形成されてなり、
上記複数のリライタブル層は、それぞれ温度変化に応じて透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされており、かつ着色状態においてはそれぞれのリライタブル層が異なる色に発色するようになされ、全体として多色表示が行われるようにしたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項5】 上記支持基板の面方向に複数のリライタブル層が積層形成されてなり、
隣り合うリライタブル層間の、少なくともいずれかに断熱層が介在されてなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項6】 最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項7】 上記リライタブル層には、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕色剤とが含有されてなり、
上記、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕色剤との間の可逆的反応により、上記リライタブル層を発色させ、あるいは消色させることにより透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされていることを特徴とする上記請求項1乃至6のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項8】 支持基板上に少なくとも一層のリライタブル層が形成されてなり、上記リライタブル層は、温度に応じて、可視光に対して透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされている構成の可逆性多色記録媒体を用いて、加熱処理を施して予め上記リライタブル層全体を着色状態にしておき、
所望の画像情報に応じ、上記リライタブル層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、
上記リライタブル層を発熱せしめ、選択的に透明化することにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体。

る可逆性多色記録媒体の記録方法。

【請求項9】 支持基板上に少なくとも一層のリライタブル層が形成されてなり、上記リライタブル層は、温度に応じて、可視光に対して透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされている構成の可逆性多色記録媒体を用いて、
加熱処理を施して予め上記リライタブル層全体を透明状態にしておき、
所望の画像情報に応じ、上記リライタブル層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、
上記リライタブル層を発熱せしめ、選択的に着色化されることにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

【請求項10】 予め、上記リライタブル層が、色の状態変化を生じない程度に加熱処理を施しておき、
その後、所望の画像情報に応じ、上記予め着色されたリライタブル層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、上記リライタブル層を発熱せしめ、選択的に透明化されることにより、画像の記録を行うことを特徴とする請求項8に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

【請求項11】 予め、上記リライタブル層が、色の状態変化を生じない程度に加熱処理を施しておき、
その後、所望の画像情報に応じ、上記予め透明化されたリライタブル層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、上記リライタブル層を発熱せしめ、選択的に着色化されることにより、画像の記録を行うことを特徴とする請求項9に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、およびこれを用いた記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピューターのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進んでいる。

【0003】

印刷物に替わる表示媒体のひとつである、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性熱記録媒体は、各種プリペイドカード、クレジットカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の内容の可視化、可読化の用途において実用化されつつある。上記のような可逆性熱記録媒体およびこれを用いた記録方法に関しては、例えば特開昭55-154198号公報に、樹脂母材中に有機低分子物質を分散させた記録媒体および記録方法の開示がなされており、

また特開平2-188293号公報、特開平2-188294号公報、特開平5-124350号公報には、樹脂母材中にロイコ染料と酸性顔色剤とが分散された構成を有する記録媒体および、当該記録媒体に対する情報の記録方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記各公報により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、母材中の染料によって変色した色の2種類の色のみしか表現することができず、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることは不可能であった。

【0005】これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が特開平8-90682号公報、特開平5-62189号公報、特開2000-198275号公報に開示されている。これらにおいては、基板上に、透明状態と白濁状態とに可逆的に変化するリライタブル層が形成された構成の記録媒体に関する開示がなされているが、このような構成の記録媒体においては、完全にリライタブル層形成面を隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストを得られなかつた。

【0006】そこで、本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、コントラストが高く、しかも繰り返して情報の記録と消去を行っても画像クオリティの低下が生じない可逆性多色記録媒体およびこれを用いた記録方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明においては、支持基板の面方向に少なくとも一層のリライタブル層が形成されてなり、リライタブル層は、温度変化に応じて、可視光に対して透明・着色の二状態を可逆的に変化するようになされていることを特徴とする可逆性多色記録媒体を提供する。

【0008】また、本発明においては、温度変化に応じて透明・着色の二状態を可逆的に変化するリライタブル層を少なくとも一層具備する可逆性多色記録媒体に対して情報を記録する際に、リライタブル層に対して加熱処理を施して予め着色、あるいは透明化させておき、所望の画像情報に応じ、上記リライタブル層のうちの選択されたものに対応した波長領域の赤外線を照射して選択的な露光を行い、リライタブル層を発熱せしめ、上記リライタブル層を選択的に透明化、あるいは着色することにより、情報記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法を提供する。

【0009】本発明によれば、特定波長領域の赤外線を選択し、積層形成されたリライタブル層のうち、任意の層に照射することによって所望の多色画像を可逆的に形成し、かつ、消去が可能な可逆性多色記録媒体が提供される。

【0010】また、本発明方法によれば、発色させたい色の数に応じてリライタブル層を形成した構成の可逆性多色記録媒体に対して、選択された波長の赤外線を照射することによって、任意のリライタブル層を可逆的に着色化、あるいは透明化させることができ、これによって可逆的な多色表示を行うことができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体は、以下の例に限定されるものではない。図1に本発明の第1の例における可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。この可逆性多色記録媒体10は、支持基板1上に、第1のリライタブル層11、第2のリライタブル層12、および第3のリライタブル層13が、それぞれ断熱層14、15を介して積層されており、最上層に保護層16が形成された構成を有している。

【0012】支持基板11は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えば、ポリエチル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。ただしオーバーヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板11は、最終的に得られる可逆性多色記録媒体10に対して情報の記録を行った際の視認性の向上を図るために、白色、あるいは金属色を有する可視光に対する反射率の高い材料によって形成することが好ましい。

【0013】第1～第3のリライタブル層11～13は、安定した繰り返し記録が可能な、透明状態と着色状態とを制御し得る材料を用いて形成する。第1～第3のリライタブル層11～13には、それぞれ異なる波長の赤外線（図1中 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 ）を吸収して発熱する光熱変換材料が含有されているものとする。

【0014】これらのリライタブル層11～13は、例えばロイコ染料と、顔色・消色剤とを樹脂母材中に分散させたものを塗布することによって形成する。これらの第1～第3のリライタブル層11～13は、それぞれが発色する所望の色に応じ、所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第1～第3のリライタブル層11～13において、三原色を発するようにすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

【0015】ロイコ染料としては、既存の感熱紙用染料等を適用することができる。顔色・消色剤としては、従来これらに用いられている長鎖アルキル基を有する有機酸（特開2001-105733号公報、特開2001-113829号公報等に記載）を適用することができる。

【0016】また、第1～第3のリライタブル層11～

13内に含有される光熱変換材料としては、可視波長域に吸収がない赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料等を適用できる。第1～第3のリライタブル層11～13は、それぞれ異なる波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を含有しているものとし、図1の可逆性多色記録媒体においては、第1のリライタブル層11が波長 λ_1 の赤外線を、第2のリライタブル層12が波長 λ_2 の赤外線を、第3のリライタブル層13が波長 λ_3 の赤外線をそれぞれ吸収して発熱する光熱変換材料を含有しているものとする。

【0017】第1～第3のリライタブル層11～13形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、ステレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

【0018】第1～第3のリライタブル層11～13は、上記ロイコ染料、顔色・消色剤と各種添加剤を、溶媒を用いて上記樹脂中に分散させて作製した塗料を、各形成面に塗布することによって形成することができる。第1～第3のリライタブル層11～13は、膜厚1～50μm程度に形成することが望ましく、さらには3～20μm程度が好ましい。これらの膜厚が厚過ぎると熱伝導性が悪化することによって発色性や消色性が劣化する。

【0019】第1のリライタブル層11と第2のリライタブル層12との間、第2のリライタブル層12と第3のリライタブル層13との間には、それぞれ透光性の断熱層14、15を形成することが望ましい。これによって隣接するリライタブル層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を防止することができる。

【0020】この断熱層14、15は、従来公知の透光性のポリマーを用いて形成することができる。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、ステレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を添加してもよい。

紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。断熱層14、15は、膜厚5～100μm程度に形成することが望ましく、さらには10～50μm程度が好ましい。これらの膜厚が薄すぎると充分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると後述する記録媒体全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化する。

【0021】保護層16は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は0.1～20μm、さらに好ましくは0.5～5μm程度とすることが望ましい。膜厚が薄すぎると充分な保護効果が得られず、厚すぎると伝熱しにくくなるという不都合が生じる。

【0022】次に、本発明の可逆性多色記録媒体の他の一例について、図2を参照して説明する。この例における可逆性多色記録媒体20は、光熱変換材料が含有された光熱変換層とリライタブル層とを隣接させて別個に設けた構成を有するものとする。すなわち、支持基板1上に、第1の光熱変換層21、第1のリライタブル層11、断熱層14、第2の光熱変換層22、第2のリライタブル層12、第3のリライタブル層13、第3の光熱変換層23、および保護層16を順次形成した構成を有するものとする。

【0023】上述した図1に示した可逆性多色記録媒体10と同様に、第1～第3のリライタブル層11～13は、例えロイコ染料と、顔色・消色剤とを樹脂母材中に分散させたものを塗布することによって形成し、これらは、それぞれが発色する所望の色に応じ、所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第1～第3のリライタブル層11～13において、三原色を発するようすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

【0024】第1～第3の光熱変換層21～23は、それぞれ異なる波長の赤外線(図2中 λ_1 、 λ_2 、 λ_3)を吸収して発熱する光熱変換材料が含有されているものとする。これらの光熱変換材料としては、上述した図1に示した可逆性多色記録媒体10の例と同様に、可視波長域に吸収がない赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料等を適用できる。上記染料を分散させる樹脂母材としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、ステレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を添加してもよい。第1～第3の光

熱変換層21～23の膜厚は1～50μm程度が好ましく、さらに好ましくは、3～20μm程度とする。これらの層の膜厚が薄すぎると、熱変換効率が悪くなり、膜厚が厚すぎると後述するように記録媒体全体を均一加熱する際の熱伝導性が劣化する。

【0025】次に、本発明の可逆性多色記録媒体の他の一例について、図3を参照して説明する。この例における可逆性多色記録媒体30は、支持基板1上に形成された第1～第3のリライタブル層11～13が形成されており、これらの層の中間に、それぞれ第1～第3の光熱変換層21～23が介在されてなる構成を有しているものとする。すなわち、分割された第1のリライタブル層11a、11bとの間に、第1の光熱変換層21、分割された第2のリライタブル層12a、12bとの間に、第2の光熱変換層22、分割された第3のリライタブル層13a、13bとの間に、第3の光熱変換層23がそれぞれ形成されているものとする。

【0026】上述した例と同様に、第1～第3のリライタブル層11～13は、例えばロイコ染料と、顔色・消色剤とを樹脂母材中に分散させたものを塗布することによって形成され、これらが発色する所望の色に応じて所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第1～第3のリライタブル層11～13において、三原色を発するようすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

【0027】第1～第3の光熱変換層21～23は、それぞれ異なる波長の赤外線(図3中 λ_1 、 λ_2 、 λ_3)を吸収して発熱する光熱変換材料が含有されているものとする。これらの光熱変換材料としては、上述した例と同様に、可視波長域に吸収がない赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料等を適用できる。上記染料を分散させる樹脂母材としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を添加してもよい。第1～第3の光熱変換層21～23の膜厚は1～50μm程度が好ましく、さらに好ましくは、3～20μm程度とする。これらの層の膜厚が薄すぎると、熱変換効率が悪くなり、膜厚が厚すぎると後述するように記録媒体全体を均一加熱する際の熱伝導性が劣化する。

【0028】次に、図1～図3に示した可逆性多色記録媒体10、20、30を用いて、多色記録を行う原理に

ついて説明する。先ず、多色記録の第1の原理を説明する。図1～図3に示した可逆性多色記録媒体10～30を、例えば200℃程度の高温で全面加熱し、第1～第3のリライタブル層11～13を予め着色状態にしておく。次に、これら可逆性多色記録媒体10～30の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザ等により照射する。例えば第1のリライタブル層11の着色を消去する場合には、波長 λ_1 の赤外線を第1のリライタブル層11が消色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顔色剤との間の消色反応を起こさせ、照射部分の色を消去して透明状態とする。同様に、第2のリライタブル層12および第3のリライタブル層13についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を消色温度に達する程度のエネルギーを照射してそれぞれの光熱変換材料を発熱させて照射部分の色を消去して透明状態とすることができる。また、上記のようにして透明化させたリライタブル層において、さらに任意の波長の赤外線を、リライタブル層11～13が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顔色剤との間の発色反応を起こさせることによって、着色化させることができる。上述したように逆性多色記録媒体10～30の部分を発色させたり消色させたりすることができ、また、第1～第3のリライタブル層11～13の全ての層を透明状態とすることにより、支持基板1の色を露出させることもできる。

【0029】また、上述した操作によって情報記録や画像形成を行う場合において、赤外線を照射する際に、当30初着色化させておいた第1～第3のリライタブル層11～13の色が消色しない程度に予め均一加熱しておく、その後に任意のリライタブル層に対して消色させるための赤外線照射を行うこととすることによって、より少ない照射エネルギーによってリライタブル層11～13の任意の位置を透明化させることができ、必要エネルギーの低減化が図られ、経済的に優れた効果が得られる。

【0030】更に、上述のようにして一部を透明化あるいは着色化させた可逆性多色記録媒体10～30の全体を、全てのリライタブル層が着色する程度の温度に一様に加熱することによって、記録情報や画像を消去することができ、繰り返し記録が可能である。

【0031】次に、多色記録の第2の原理を説明する。図1～図3に示した可逆性多色記録媒体10～30を、例えば140℃程度の温度で緩やかに全面加熱し、第1～第3のリライタブル層11～13を全て予め透明化状態(消色させた状態)にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板1の色が露出している状態となっているものとする。次に、これら可逆性多色記録媒体10～30の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザ等により照射する。例えば第1

のリライタブル層11を着色させる場合には、波長 λ_1 の赤外線を第1のリライタブル層11が着色する程度のエネルギーで照射し、光熱変換材料を発熱させてリライタブル層11を着色状態とする。同様に、第2のリライタブル層12および第3のリライタブル層13についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を、発色温度に達する程度のエネルギーで照射してそれぞれの光熱変換材料を発熱させて照射部分を着色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10～30の任意の部分を着色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

【0032】また、上述した操作によって情報記録や画像形成を行う場合において、当初透明化しておいた第1～第3のリライタブル層11～13の色が着色しない程度の温度に予め均一加熱しておき、その後に任意のリライタブル層に対して、発色させるための赤外線照射を行うこととすることによって、より少ない照射エネルギーによってリライタブル層11～13の任意の位置を着色化させることができ、必要エネルギーの低減化が図られ、経済的に優れた効果が得られる。

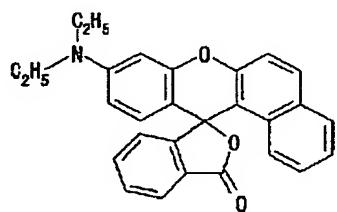
【0033】更に、上述のようにして一部を着色化させた可逆性多色記録媒体10～30の全体を、全てのリライタブル層が消色する程度の温度に一様に緩やかに加熱することによって、記録情報や画像を消去することができます。

(組成物)

ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Red)

【0038】

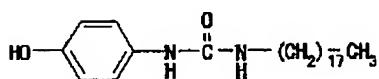
【化1】



顔色・消色剤 (下記物質)

【0040】

【化2】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M.W.)115000)

)

フタロシアニン系赤外吸収色素

(山本化成製、YKR-3070、吸収波長ピーク830nm)

テトラヒドロフラン (THF)

【0042】上述のようにして形成した第1のリライタブル層11上に、ポリメチルメタクリレート(M.W.130000)をテトラヒドロフラン(THF)を用いて塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層14を形成し

き、繰り返し記録が可能である。

【0034】本発明の可逆性多色記録媒体10～30に対して、上述した記録方法のうちのいずれの方法を適用するかは、リライタブル層の特性、記録光源の性能に合わせて適宜選択する。例えば、リライタブル層を高温で発色してそれ以下の温度で消色する、いわゆるポジ型の層として形成してもよく、高温で消色してそれ以下の温度で発色する、いわゆるネガ型の層として形成してもよい(例えれば特開平8-197853号公報)。

【0035】次に、本発明の可逆性多色記録媒体の具体的な実施例、および比較例を挙げて説明するが本発明の可逆性多色記録媒体は以下に示す例に限定されるものではない。

【0036】【実施例1】この例においては、支持基板1上に第1のリライタブル層11、断熱層14、第2のリライタブル層12、および保護層16が順次積層された、いわゆる2層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製するものとする。

【0037】支持基板1として、厚さ1mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第1のリライタブル層11として、上記支持基板1上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、100℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、赤色に発色させることのできる層を膜厚10μmに形成した。

D C F) 4重量部

【0039】

30

4重量部

【0041】

4重量部

40

10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M.W.)115000)

0.04重量部

80重量部

た。

【0043】上記断熱層14上に、第2のリライタブル層12として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、100℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、青色に発色させる

ことのできる層を膜厚 $10\mu\text{m}$ に形成した。

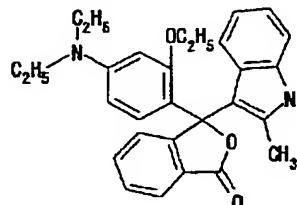
(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Blue-63)

2重量部

【0044】

【化3】

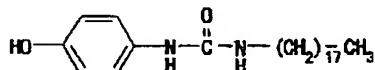


10

顔色・消色剤(下記物質)

【0046】

【化4】



4重量部

【0047】

10重量部

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)

0.02重量部

シアニン系赤外吸収色素

(日本化薬製、CY-10、吸収波長ピーク781nm)

80重量部

テトラヒドロフラン(THF)

【0048】上記第2のリライタブル層12上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約 $3\mu\text{m}$ の保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体を作製した。

【0049】上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、 200°C に加熱したセラミックスパーを用いて加熱し、第1および第2のリライタブル層11、12をそれぞれ赤と青に発色させた。次に、上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長 830nm 、パワー 30mW の半導体レーザを、 15cm/sec の速度でスキャンさせながら照射した。第1のリライタブル層11において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ、赤色が消去して透明化し、下層の第2のリライタブル層12の青色が露出した。またさらに上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長 785nm 、パワー 30mW の半導体レーザを、 15cm/sec の速度でスキャンさせながら照射した。第2のリライタブル層12において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ、青色が消去して透明化し、第1のリライタブル層11の赤色が露出した。双方の層を透明化した部分においては下層の支持基板1の白色が露出した。

【0050】上述の可逆性多色記録媒体を 200°C に加熱したセラミックスパーを用いて加熱したところ、全面が着色化して記録情報や形成画像が消去された。なお、上述のようにして情報の書き込み及び消去を100回繰り返して行ったところ、記録情報および形成画像の劣化は確認されなかった。

【0051】[実施例2] 上述した実施例1において作

30 製した可逆性多色記録媒体を、 140°C に加熱したセラミックスパーを用いて加熱し、第1のリライタブル層11および第2のリライタブル層12を、いずれも予め透明化させた。次に、可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長 830nm 、パワー 30mW の半導体レーザを、 5cm/sec の速度でスキャンさせながら照射した。第1のリライタブル層11において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ赤色に発色した。またさらに可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長 785nm 、パワー 30mW の半導体レーザを、 5cm/sec の速度でスキャンさせながら照射した。第2のリライタブル層12において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ青色に発色した。第1および第2のリライタブル層の双方の層を発色させた部分は紫色に発色した。

40 【0052】上述の可逆性多色記録媒体を 140°C に加熱したセラミックスパーを用いて加熱したところ、全面が透明化して記録情報や形成画像が消去された。なお、上述のようにして情報の書き込み及び消去を100回繰り返して行ったところ、記録情報および形成画像の劣化は確認されなかった。

【0053】[実施例3] この例においては、支持基板1上に第1の光熱変換層21、第1のリライタブル層11、第2のリライタブル層12、第2の光熱変換層22および保護層16が順次積層された、いわゆる2層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製するものとする。

50 【0054】支持基板1として厚さ 1mm の白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第1の光

熱変換層21として、上記支持基板1上に下記組成物を
ワイヤーバーで塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、膜厚5μmの層を形成した。

(組成物)

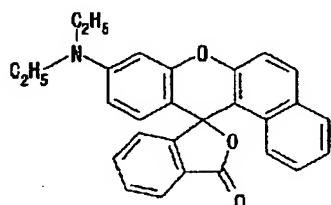
塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	10重量部
(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)	
フタロシアニン系赤外吸収色素	6重量部
(山本化成製、YKR-3070、吸収波長ピーク830nm)	
テトラヒドロフラン(THF)	80重量部

【0055】上述のようにして形成した第1の光熱変換層21上に、下記組成物をワイヤーバーで塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、赤色に発色させる

(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Red DCF)	4重量部
【0056】	【0057】

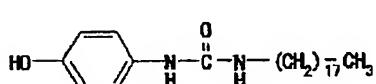
【化5】



20

顔色・消色剤(下記物質)	4重量部
【0058】	【0059】

【化6】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	10重量部
(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)	
テトラヒドロフラン(THF)	80重量部

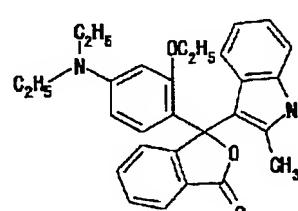
【0060】上述のようにして形成した第1のリライタブル層11上に、下記組成物をワイヤーバーで塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、青色に発色させることのできる第2のリライタブル層12を膜厚10μmに形成した。

せることのできる第2のリライタブル層12を膜厚10μmに形成した。

【化7】

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Blue-63)	2重量部
【0061】	【0062】

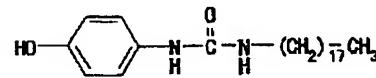
【化8】



40

顔色・消色剤(下記物質)	4重量部
【0063】	【0064】

【化9】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	10重量部
【0064】	

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)
テトラヒドロフラン(THF)

80重量部

【0065】上述のようにして作製した第2のリライタブル層12上に、下記組成物をワイヤーバーで塗布し、
(組成物)

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)
シアニン系赤外吸収色素

0.04重量部

(日本化薬製、CY-10、吸収波長ピーク781nm)
テトラヒドロフラン(THF)

80重量部

【0066】上述のようにして形成した第2の光熱変換層22上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約3μmの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体を作製した。

【0067】上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、200℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱し、第1および第2のリライタブル層11、12をそれぞれ赤と青に発色させた。次に、上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長830nm、パワー30mWの半導体レーザを、15cm/secの速度でスキャンさせながら照射した。第1のリライタブル層11に隣接する第2の光熱変換層21において照射レーザが吸収され照射部分において光熱変換がなされ、第1のリライタブル層11に伝搬した熱によって赤色が消去して透明化し、下層の第2のリライタブル層12の青色が露出した。

【0068】さらに上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長785nm、パワー30mWの半導体レーザを、15cm/secの速度でスキャンさせながら照射した。第2のリライタブル層12に隣接する第2の光熱変換層22において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ、第2のリライタブル層12に伝搬した熱により青色が消去してかかる部分が透明化した。このようにすることによって青色のみを消去した部分においては第1のリライタブル層11の赤色が露出し、双方の層を透明化した部分においては下層の支持基板1の白色が露出した。

【0069】上述の可逆性多色記録媒体を200℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱したところ、全面が着色化して記録情報や形成画像が消去された。なお、上述のようにして情報の書き込み及び消去を100回繰り返して行ったところ、記録情報および形成画像の劣化は確認されなかった。

【0070】〔実施例4〕上述した実施例3において作製した可逆性多色記録媒体を、140℃に加熱したセラ

(組成物)

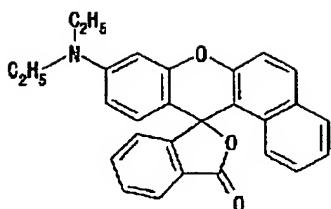
ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Red DCF)

4重量部

【0074】

【化9】

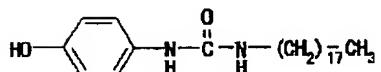
17



顔色・消色剤（下記物質）

【0076】

【化10】



【0075】

18

4重量部

【0077】

10

10重量部

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)

テトラヒドロフラン（THF）

80重量部

【0078】上述のようにして形成した下層側の第1のリライタブル層11a上に、下記組成物をワイヤーバー（組成物）

で塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、膜厚5μmの第1の光熱変換層21を形成した。

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)

フタロシアニン系赤外吸収色素

(山本化成製、YKR-3070、吸収波長ピーク830nm)

テトラヒドロフラン（THF）

10重量部

0.08重量部

80重量部

【0079】上述のようにして形成した第1の光熱変換層21上に、上記下層側の第1のリライタブル層11aと同様の組成の、上層側の第1のリライタブル層11bを膜厚5μmに形成した。

ブル層11上に、第2のリライタブル層12の分割された下層12aとして、下記組成物をワイヤーバーで塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、青色に発色させることのできる層を膜厚5μmに形成した。

【0080】上述のようにして形成した第1のリライタ（組成物）

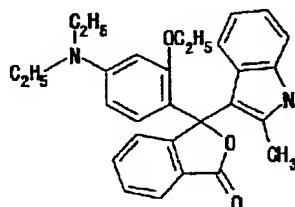
2重量部

ロイコ染料（保土ヶ谷化学社製：Blue-63）

【0082】

【0081】

【化11】

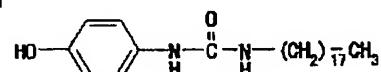


顔色・消色剤（下記物質）

4重量部

【0083】

【化12】



40 【0084】

10重量部

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)

テトラヒドロフラン（THF）

80重量部

【0085】上述のようにして作製した下層側の第2のリライタブル層12a上に、下記組成物をワイヤーバー（組成物）

で塗布し、100°Cにて5分間加熱乾燥処理を施し、膜厚5μmの第2の光熱変換層22を形成した。

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	10重量部
(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)	
シアニン系赤外吸収色素	0.04重量部
(日本化薬製、CY-10、吸収波長ピーク781nm)	
テトラヒドロフラン(THF)	80重量部

【0086】上述のようにして形成した第2の光熱変換層22上に、上記下層側の第2のリライタブル層12aと同様の組成の、上層側の第2のリライタブル層12bを膜厚5μmに形成した。

【0087】さらに上記第2のリライタブル層12上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約3μmの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体を作製した。

【0088】上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、200℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱し、第1および第2のリライタブル層11、12をそれぞれ赤と青に発色させた。次に、上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長830nm、パワー30mWの半導体レーザを、15cm/secの速度でスキャンさせながら照射した。第1のリライタブル層11a、11bの中間に形成された第1の光熱変換層21において照射レーザが吸収され照射部分において光熱変換がなされ、第1のリライタブル層11a、11bに伝搬した熱によって赤色が消去して透明化し、下層の第2のリライタブル層12の青色が露出した。

【0089】また、上記可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長785nm、パワー30mWの半導体レーザを、15cm/secの速度でスキャンさせながら照射した。第2のリライタブル層12a、12bの中間に形成された第2の光熱変換層22において照射レーザが吸収され、照射部分において光熱変換がなされ、第2のリライタブル層12a、12bに伝搬した熱により青色が消去してかかる部分が透明化した。このようにすることによって青色のみを消去した部分においては第1のリライタブル層11の赤色が露出し、双方の層を透明化した部分においては下層の支持基板1の白色が露出した。

【0090】上述の可逆性多色記録媒体を200℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱したところ、全面が着色化して記録情報や形成画像が消去された。なお、上述のようにして情報の書き込み及び消去を100回繰り返して行ったところ、記録情報および形成画像の劣化は確認されなかった。

【0091】〔実施例6〕上述した実施例5において作製した可逆性多色記録媒体を、140℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱し、第1のリライタブル層11a、11bおよび第2のリライタブル層12a、12bを、いずれも予め透明化させた。次に、可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長830nm、パワー30mWの半導体レーザを、5cm/secの速度でスキャン

させながら照射した。第1の光熱変換層21において照射レーザが吸収され、隣接する第1のリライタブル層11a、11bが赤色に発色した。またさらに可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長785nm、パワー30mWの半導体レーザを、5cm/secの速度でスキャンさせながら照射した。第2の光熱変換層22において照射レーザが吸収され、隣接する第2のリライタブル層12a、12bが青色に発色した。

【0092】上述の可逆性多色記録媒体を140℃に加熱したセラミックスパーを用いて加熱したところ、全面が透明化して記録情報や形成画像が消去された。なお、上述のようにして情報の書き込み及び消去を100回繰り返して行ったところ、記録情報および形成画像の劣化は確認されなかった。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、波長選択した赤外線を、任意のリライタブル層あるいは光熱変換層に照射することにより、可逆的な着色状態と消色状態との変換を行うことができ、これによって繰り返して情報の記録、および消去を行うことができる可逆性多色記録媒体が提供された。

【0094】また、本発明方法によれば、発色させたい色の数に応じてリライタブル層を形成した構成の可逆性多色記録媒体に対して、波長選択した赤外線を、任意のリライタブル層あるいはこれに隣接する光熱変換層に照射することによって、可逆的な着色状態と消色状態の変換を自在に行うことができ、繰り返し情報の記録および消去を行うことができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

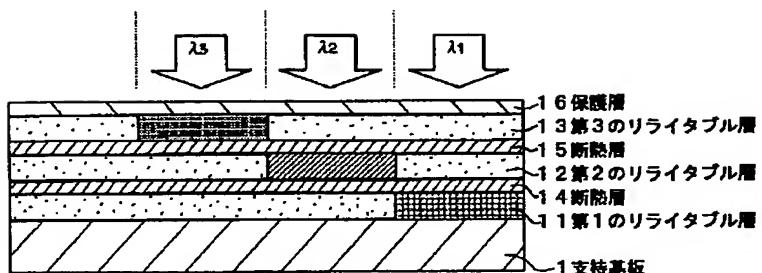
【図2】本発明の可逆性多色記録媒体の他の一例の概略断面図を示す。

【図3】本発明の可逆性多色記録媒体の他の一例の概略断面図を示す。

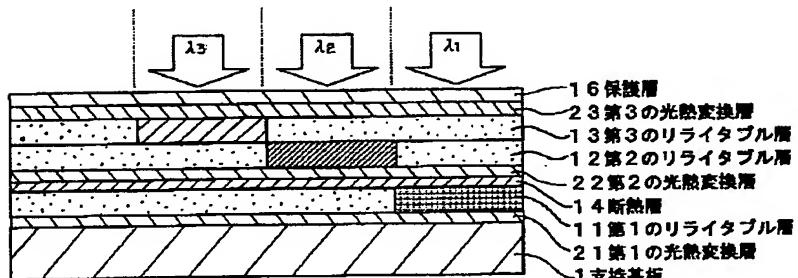
【符号の説明】

1……支持基板、10……可逆性多色記録媒体、11……第1のリライタブル層、12……第2のリライタブル層、13……第3のリライタブル層、14、15……断熱層、16……保護層、20……可逆性多色記録媒体、21……第1の光熱変換層、22……第2の光熱変換層、23……第3の光熱変換層、30……可逆性多色記録媒体

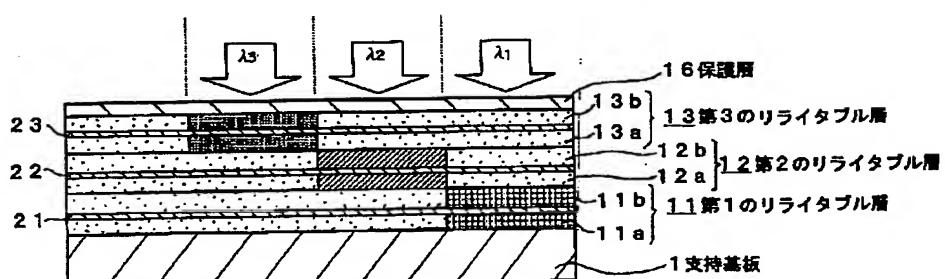
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷

識別記号

F I
B 4 1 M 5/18

テーマコード(参考)

F
E
R
5/26
102
Q

R

B 4 1 J 3/20

1 0 9 A

1 0 9 E

(72)発明者 亀井 隆広
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 栗原 研一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 小林 健
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 岩本 浩
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

F ターム(参考) 2C005 HA08 HA22 JC02 KA03 KA24
KA28 KA29 KA61
2C065 AF01 CA04 CA08 CA10
2H026 AA07 AA09 AA11 AA13 AA22
AA24 BB02 BB24 FF07 FF11
FF13 FF22
2H111 HA07 HA14 HA23 HA35

THIS PAGE BLANK (USPTO)